



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**PŘÍPRAVA POVRCHŮ S DIFUZNÍ BARIÉROU PRO
STUDIUM POČÁTEČNÍ FÁZE RŮSTU POLOVODIČOVÝCH
NANOVLÁKEN**

PREPARATION OF SURFACES WITH DIFFUSION BARRIER FOR STUDYING INITIAL PHASE OF
SEMICONDUCTOR NANOWIRE GROWTH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michal Andryšek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Michal Andrýsek**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Vedoucí práce: **Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.**
Akademický rok: 2015/16

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Příprava povrchů s difuzní bariérou pro studium počáteční fáze růstu polovodičových nanovláken

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Růst nanovláken je obvykle iniciován ohřevem kovových nanočástic umístěných na substrátu na tzv. eutektickou teplotu. Difuze atomů substrátu do nanočástic však může významně ovlivnit nukleační proces a následně růst nanovláken. Pro studium tohoto jevu je tak nezbytné připravit takový povrch, který difuzi ze substrátu zabrání, zároveň však bude splňovat požadavky na růst nanovláken, zejména velkou difuzní délku atomů Ge.

Cíle bakalářské práce:

1. Seznamte se s metodami přípravy grafenu a zvažte možnosti přenosu na germaniový substrát.
2. Seznamte se s metodou ALD a připravte oxidy Al_2O_3 , HfO_2 a SiO_2 na Ge substrátu.
3. Analyzujte připravené vrstvy pomocí XPS a pomocí depozice Ge se pokuste odhadnout difuzní délku atomů Ge na připravených površích.

Seznam literatury:

George S. M., Atomic Layer Deposition: An overview, Chemical Reviews 110 (2010) 111-131.

Hu, S. et al., Nature 516 (2014) 227.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá přípravou povrchů s difuzními bariérami pro studium růstu germaniových nanodrátů. V práci je představen princip růstu polovodičových nanodrátů, úloha grafenu a oxidu hlinitého jako difuzních bariér při tomto růstu a jejich příprava. Grafen byl připraven metodou CVD a oxid hlinitý metodou ALD. Ukázalo se, že nanodráty na připravených vzorcích s difuzními bariérami nerostou.

Summary

This bachelor's thesis deals with preparation of surfaces with diffusion barriers for studying germanium nanowire growth. Semiconductor growth mechanism is explained as well as the role of diffusion barriers, such as graphene or aluminium oxide, during nanowire growth. Graphene was prepared using CVD method and aluminium oxide was prepared using ALD method. It is shown that nanowires could not grow on prepared samples with diffusion barriers on them.

Klíčová slova

nanodráty, germanium, difuze, grafen

Keywords

nanowires, germanium, diffusion, graphene

ANDRÝSEK, M. *Příprava povrchů s difuzní bariérou pro studium počáteční fáze růstu polovodičových nanovláken*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 22 s. Vedoucí Ing. Miroslav Kolíbal, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci *Příprava povrchů s difuzní bariérou pro studium počáteční fáze růstu polovodičových nanovláken* vypracoval samostatně pod vedením Ing. Miroslava Kolíbala, Ph.D, s použitím materiálů uvedených v seznamu literatury.

Michal Andrýsek

Děkuji svému vedoucímu Ing. Miroslavu Kolíbalovi, Ph.D za odborné vedení, pozitivní přístup a pomoc při psaní i experimentování, bez kterých by tato bakalářská práce nemohla vzniknout. Dále děkuji Ing. Tomáši Pejchalovi za velké množství času a trpělivosti, které se mnou strávil v laboratoři, i mimo ni.

Analýzy vzorků byly provedeny ve Sdílené laboratoři přípravy a charakterizace nanostruktur CEITEC VUT a hrazeny z projektu CEITEC - open access LM2011020.

Michal Andrýsek

Obsah

1	Úvod	2
2	Polovodičová nanovlákná	3
2.1	Germaniové nanodráty a jejich růst	3
2.1.1	Základní údaje	3
2.1.2	Růst nanodrátů	4
2.2	Difuzní bariéry	4
2.3	Grafen jako difuzní bariéra	6
2.3.1	Příprava grafenu na germaniu	7
2.3.2	Příprava grafenu na SiC	9
3	Výsledky experimentů	11
3.1	Příprava difuzních bariér	11
3.1.1	Příprava grafenu na Ge substrátu	11
3.2	Germaniové nanodráty a jejich růst	16
3.2.1	Depozice Ge na Ge	16
3.2.2	Depozice Ge na vrstvu oxidu hlinitého na Ge substrátu	16
3.2.3	Růst nanodrátů	17
4	Závěr	20

1. Úvod

Polovodičová nanovlákná jsou díky svým zajímavým vlastnostem předmětem intenzivního výzkumu. Vědecký pokrok v oblastech, jako je elektornika, výpočetní technika nebo i biologie a medicína velmi záleží na schopnosti připravovat nanostruktury, a na schopnosti tuto přípravu ovlivňovat. Parametry jako chemické složení, struktura, velikost a dopování, jsou důležité pro ovlivnění elektronických a optoelektronických vlastností, které budou dále důležité pro požadované vlastnosti takto vyrobených zařízení. K dnešnímu dni jsou to právě polovodičová nanovlákná, u kterých se tyto parametry kontrolují nejlépe [1]. Jako příklad využití polovodičových nanovláken je nasazení v Li-Ion akumulátorech, kde se zkoumá možné nahrazení uhlíkových anod. Tyto anody se postupně rozpadají, což často vede k jejich nefunkčnosti. Ukázalo se, že křemíková ani germaniová nanovlákná tímto neduhem netrpí [2].

Jejich růst je ovšem komplexní záležitost, která vyžaduje souhru několika faktorů, jako například nalezení správné teploty pro růst nebo vhodná velikost nanočástic zlata. Jelikož růst probíhá při vysokých teplotách, nedochází k difuzi atomů polovodiče (zde germanium) pouze z napařovací cely, ale také ze substrátu, který je také z germania a na kterém celý experiment probíhá. Kvůli tomu není možné zcela kontrolovat počáteční fázi růstu.

K tomu, aby nedocházelo k difuzi ze substrátu, slouží tzv. difuzní bariéry. Tyto bariéry, tenké několik nanometrů, se připravují na substrát, který se poté pokryje zlatými nanočásticemi. Pak nedochází k difuzi ze substrátu, a je tedy možné kontrolovat rychlost růstu polovodičových nanovláken.

2. Polovodičová nanovlákná

2.1. Germaniové nanodráty a jejich růst

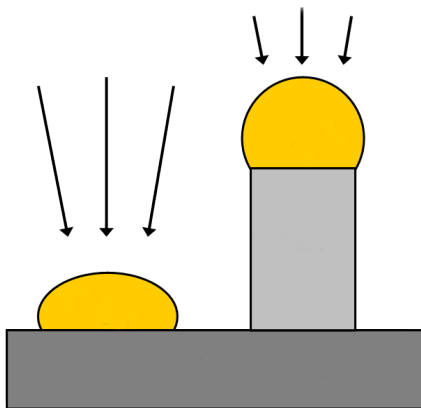
2.1.1. Základní údaje

Nanodrát je extrémně tenký drát, jehož dva rozměry jsou v řádu desítek nanometrů, přičemž jeho délka může sahát až do řádu mikrometrů.

Výzkum křemíkových nanodrátů sahá do doby před několika desetiletími, zatímco nanodráty z germania mají kratší minulost. Jejich vlastnosti jsou však velmi podobné. Díky slibným aplikacím v optoelektronice je nyní výzkum polovodičových nanodrátů na vzestupu. Nejběžnější metodou pro jejich růst je metoda VLS, neboli Vapor-Liquid-Solid (česky pára-kapalina-pevná látka). Nejprve je třeba pokrýt Ge substrát zlatem, což se provádí např. ponořením čistého substrátu do roztoku koloidního zlata a 5% HCl, o poměru 450 : 1, na 10 minut. Následně se substrát vloží do aparatury na růst nanodrátů, kde se ohřeje na 430 °C (tato teplota se ukázala jako optimální k jejich růstu). Aby bylo možné růst nanodráty, je třeba přivést atomy germania, v plynné fázi, do aparatury. Toto je možné provést dvěma způsoby - PVD nebo CVD.

Principem metody PVD je odpařování Ge z čistého materiálu v napařovací cele. Germanium poté, ve formě jednotlivých atomů, dopadá na vzorek.

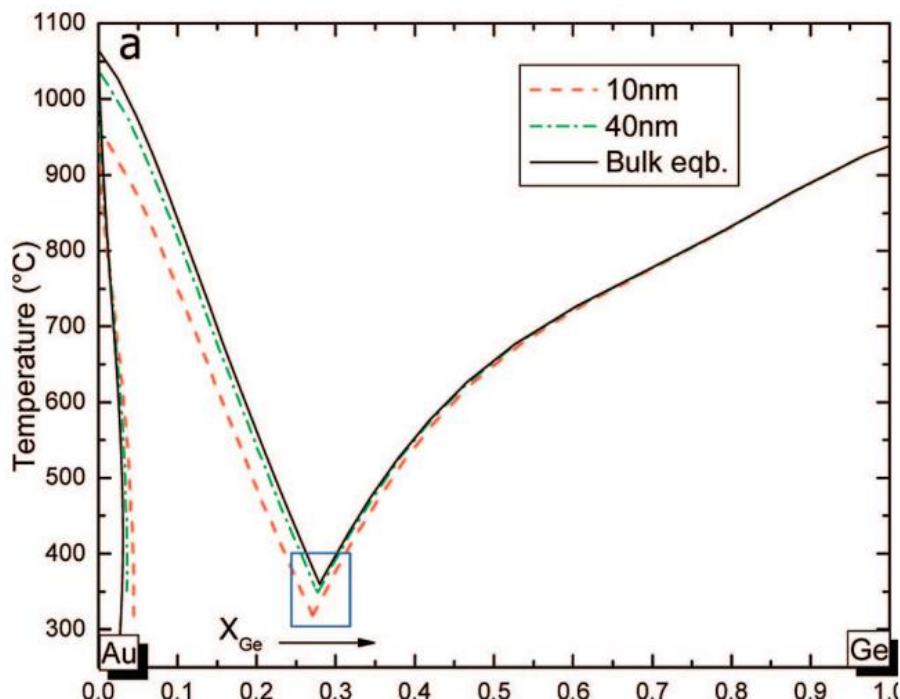
Metoda CVD používá tzv. prekurzorový plyn, např. Ge_2H_6 , který je vpuštěn do komory, kde se následně vlivem vysoké teploty rozkládá.



Obrázek 2.1: Katalyzace Ge atomy Au. Atomy germania dopadají na vzorek pokrytý částicemi koloidního zlata. Germanium začne difundovat do zlatých částic, a poté, co je koncentrace germania dostatečně vysoká, začne se germanium vylučovat směrem k substrátu, až naroste nanodrát.

Germanium je chemický prvek z IV. skupiny, patří mezi polovodiče. Zlato je prvek z 11. skupiny, patří mezi kovy. Teplota tání čistého Ge je 938 °C a teplota tání čistého Au je 1064 °C. To je mnohem více, než je ideální teplota na růst nanovláken, tj. 430 °C. Germanium a zlato však spolu tvoří slitinu, jejíž teplota tání, tzv. eutektická teplota, je 349 °C, při poměru 78% Au a 22% . U křemíku je eutektická teplota rovna 363 °C při poměru 19% Au ku 81% Si [3, 4]. Binární diagram Au-Ge pro různé velikosti katalytických částic Au, je na obrázku 2.2.

2.2. DIFUZNÍ BARIÉRY



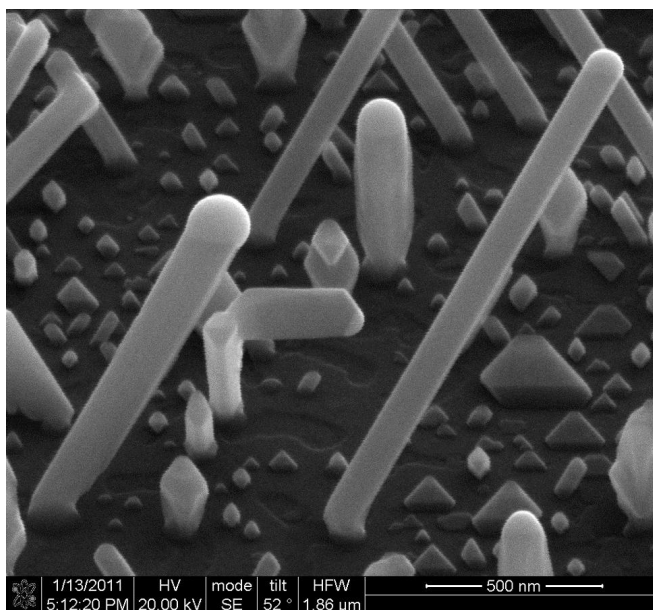
Obrázek 2.2: Binární fázový diagram Au-Ge. Z grafu je patrná závislost eutektické teploty na velikosti částic koloidního zlata - pro menší částice je eutektická teplota nižší. Na ose x je poměr koncentrace Ge ku Au. Převzato z [3].

2.1.2. Růst nanodrátů

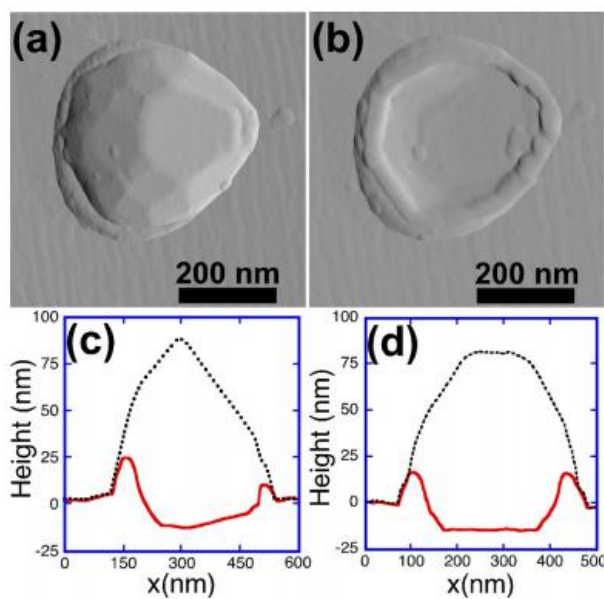
Po přivedení Ge začnou tyto atomy reagovat se zlatem. Jelikož teplota v komoře je vyšší než eutektická teplota, vznikne roztavená slitina Au-Ge. Atomy Ge přiváděné do komory difundují do slitiny, po čase začne být koncentrace Ge příliš vysoká, a začnou se vylučovat na rozhraní mezi kapkou a substrátem. Germanium, které se vyloučilo, tuhne, a s postupem času se tvoří nanodrát. Tloušťka nanodrátu se vždy řídí rozměrem koloidních částic Au. Směr růstu závisí na krystalografické orientaci použitého Ge substrátu. Nanodráty jsou patrné na obrázku 2.3.

2.2. Difuzní bariéry

V předchozí kapitole byl vysvětlen princip růstu polovodičových nanodrátů. V komoře vzniká slitina Au-Ge, která vlivem vysoké teploty přejde do kapalné fáze. Tato slitina pohlcuje další atomy Ge. Difuze neprobíhá pouze z napařovaných atomů germania, ale i z Ge substrátu, na kterém celý růst probíhá, a to již při jeho prvotním zahřívání. Toto není žádoucí z několika důvodů: 1) Není možné kontrolovat rychlost růstu nanovláken pomocí změny rychlosti napařování. 2) Povrch substrátu se narušuje difuzí atomů do slitiny. Na obrázku 2.4a lze vidět ostrůvek Au-Si vzniklý difuzí atomů křemíku ze substrátu do koloidního zlata. Na obrázku 2.4b lze vidět kráter v křemíkovém substrátu, který vznikl rozpuštěním zlata v lučavce královské (roztok HNO_3 a HCl o poměru 3 : 1). Na obrázcích 2.4c, d lze vidět horizontální a vertikální řez ostrůvkem z částí a a b. Z obrázků je patrné, že difuze atomů ze substrátu podstatně ovlivňuje jeho povrch a zřejmě mechanismus růstu nanodrátů [5].



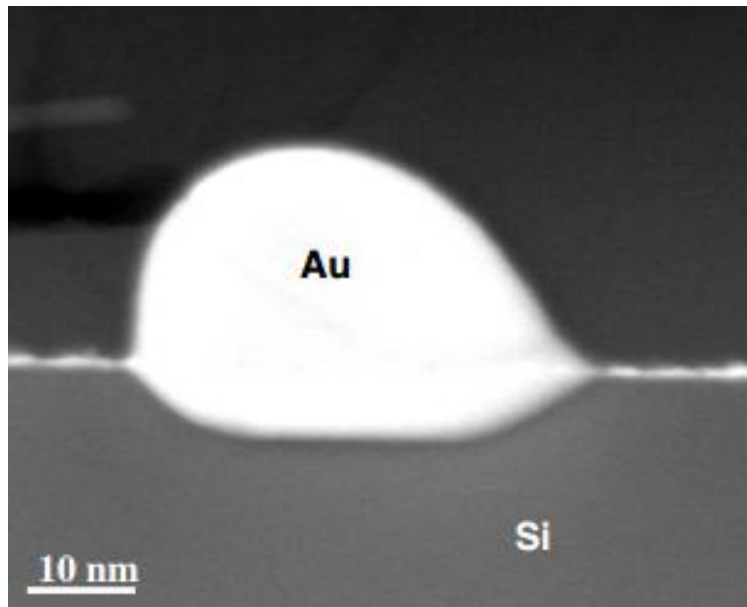
Obrázek 2.3: Germaniové nanodráty připravené metodou PVD. Na samotném vrchu nanodrátu lze spatřit nanočástici Au-Ge slitiny. Nanodráty nerostou kolmo k substrátu, nýbrž pod úhlem. Velikost úhlu je ovlivněna krystalografickou orientací substrátu, v tomto případě Ge(111).



Obrázek 2.4: (a) Ostrůvek slitiny Au-Si vytvořený difuzí Si ze substrátu (b) Kráter způsobený odleptáním zlata z ostrůvku (c) horizontální řez, přerušovaná černá čára znázorňuje ostrůvek po difuzi, plná červená znázorňuje kráter po odleptání Au (d) vertikální řez. Převzato z [5].

Na obrázku 2.5, získaného z transmisního elektronového mikroskopu, je patrná míra narušení povrchu substrátu. Celkově lze procesu difuze atomů ze substrátu zamezit pomocí tzv. difuzních bariér. Difuzní bariéra je napařena na povrch substrátu, je tedy mezi substrátem a zlatými nanočásticemi. Jako difuzní bariéru lze použít např. tenkou vrstvu Al_2O_3 nebo vrstvu grafenu.

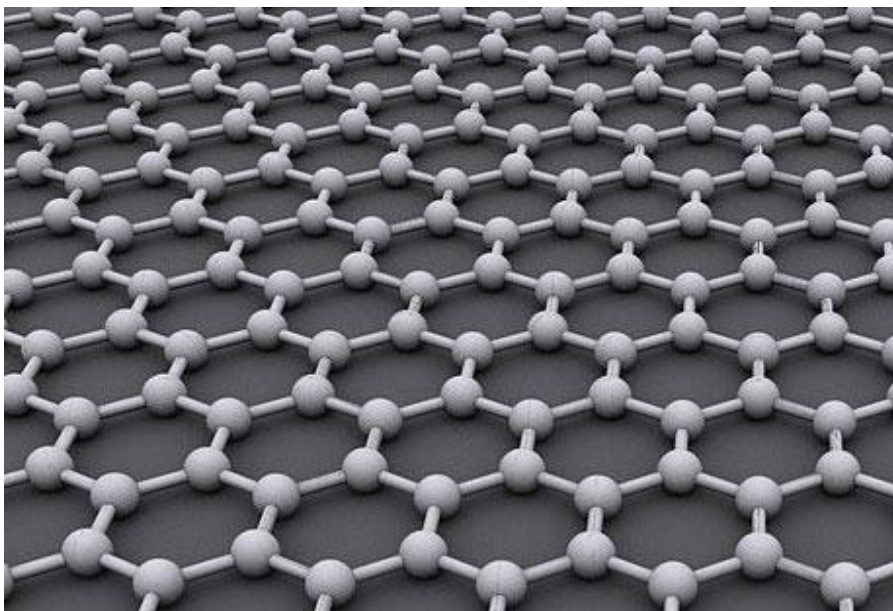
2.3. GRAFEN JAKO DIFUZNÍ BARIÉRA



Obrázek 2.5: Difuze zlata do křemíkového substrátu. Pokud teplota experimentu přesáhne tzv. eutektickou teplotu, vznikne slitina, do které difundují atomy ze substrátu. Slitina se postupně dostává hlouběji do substrátu. Převzato z [5].

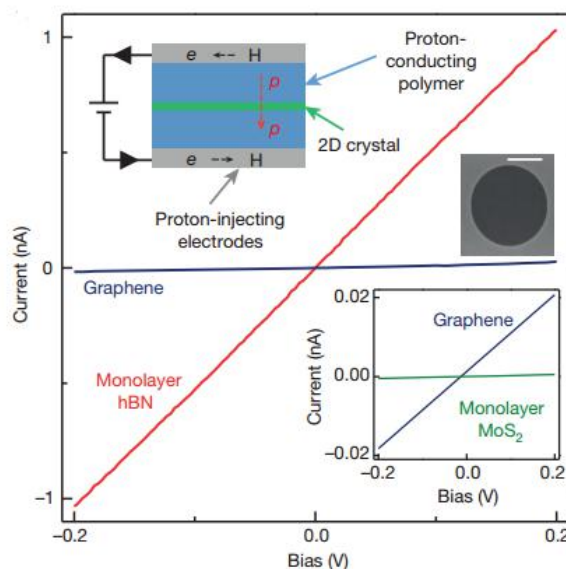
2.3. Grafen jako difuzní bariéra

V této části se podrobněji podíváme na využití grafenu jako difuzní bariéry. Grafen je jednoatomová vrstva složená z atomů uhlíku, jehož krystalová struktura je šestiúhelníkového tvaru, s mřížkovým parametrem $a = 2,46\text{\AA}$, patrná na obrázku 2.6. Ukázalo se, že elektrony v grafenu se chovají jako nehmotné Diracovy fermiony, to znamená, že se vyznačují velmi vysokou pohyblivostí. Tato vlastnost slibuje použití grafenu v různých oblastech, např. elektronice nebo fotonice [6].



Obrázek 2.6: Grafen - monovrstva atomů uhlíku v hexagonálním uspořádání. Převzato z [7].

Grafenová vrstva, pokud je bez defektů, je za pokojové teploty a tlaku nepropustná pro jakékoli atomy, včetně atomů vodíku. Hu et al. [8] zjistili, že grafen velmi špatně propouští i jednotlivé protony. Již vytvořenou grafenovou vrstvu pokryli z obou stranem Nafionem - polymerem na bázi tetrafluorethylenu, který má velmi dobrou protonovou propustnost a špatnou elektronovou. Následně byly na obě strany grafenové vrstvy potaženy polymerem zavedeny elektrody, mezi kterými bylo nastavováno napětí od $-0,2\text{ V}$ do $+0,2\text{ V}$ a byla měřena závislost proudu na napětí. Stejný experiment byl proveden pro vrstvu nitridu boritého. Naměřená závislost je na obrázku 2.7. Experiment ukazuje, že grafen je vhodný k použití jako difuzní bariéra při růstu polovodičových nanodrátů [8].



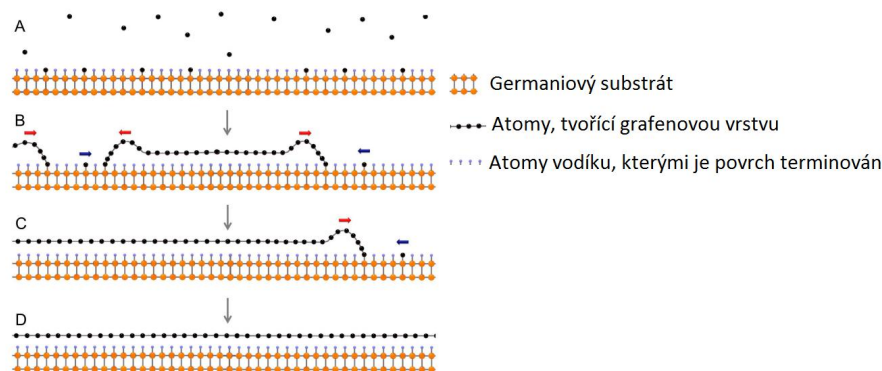
Obrázek 2.7: Závislost proudu na napětí mezi elektrodami pro grafen a monovrstvu nitridu boritého. Grafen má oproti nitridu boritému menší elektrickou vodivost, je tedy vhodnější jako difuzní bariéra. Převzato z [8].

2.3.1. Příprava grafenu na germaniu

Jednou z metod přípravy grafenu na germaniu (a obecně jiných, zejména kovových substrátech) je metoda CVD (Chemical Vapor Deposition, česky „depozice z chemických par“). Do komory se napouští tzv. prekurzorový plyn, který obsahuje uhlík, např. metan. Ten se vlivem vysoké teploty (okolo $950\text{ }^{\circ}\text{C}$) rozloží dle rovnice $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$ a na povrchu substrátu vzniká vrstva grafenu. Existuje více přístupů k růstu grafenu za těchto okolností. Prvním přístupem je růst z jediného zrna, je ale obtížné růst větší plochy. Druhým přístupem je růst z více zrn. Toto je patrné na obrázku 2.8.

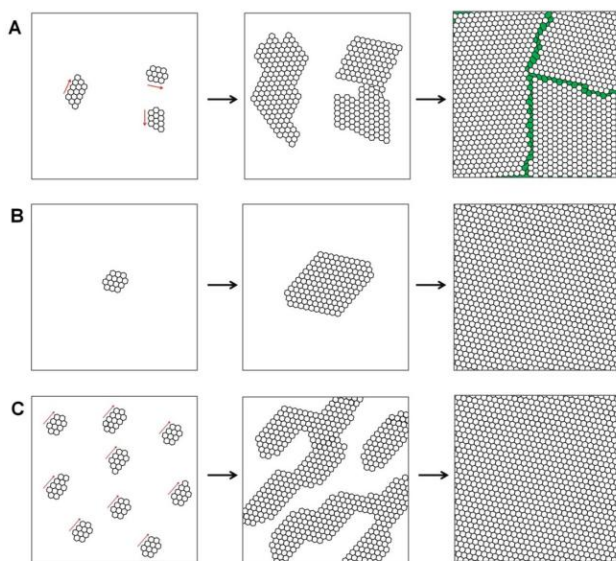
To, jak bude grafen růst, záleží na prostorové orientaci vznikajících ostrůvků. Nabízejí se dvě možnosti - 1) Zrna jsou orientována různě, tudíž při růstu vznikají defekty, 2) arna jsou orientována stejně, vytvoří se tudíž grafenová vrstva, která je bez defektů. ukázalo se, že prostorová orientace grafenových zrn záleží na interakci hranice těchto zrn a povrchu substrátu. Schéma různých typů růstu je na obrázku 2.9. Ukázalo se, že germanium je vhodné pro růst, a to z několika důvodů - 1) Katalytická aktivita, která zlepšuje rozklad prekurzorového plynu a tudíž urychluje růst, 2) malá rozpustnost uhlíku v germaniu i při teplotě okolo teploty tání Ge, tj. $938\text{ }^{\circ}\text{C}$, zajišťující rovnoměrný růst po celém povrchu

2.3. GRAFEN JAKO DIFUZNÍ BARIÉRA



Obrázek 2.8: a) Chemisorpce uhlíku uvolněného z prekursorového plynu na vodíkem terminovaný povrch Ge substrátu. b) Jednotlivé atomy uhlíku začínají tvořit grafenová zrna. c) Růst grafenových zrn a jejich vzájemné spojování. d) Nakonec se spojí všechna zrna a utvoří monovrstvu grafenu. Převzato a upraveno z [9].

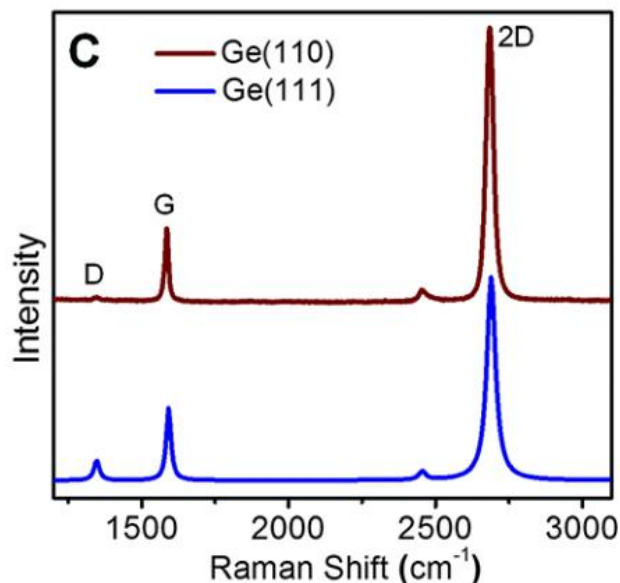
substrátu, 3) anizotropní uspořádání atomů na povrchu, což usnadňuje vícezrnný růst bez defektů, 4) podobný koeficient teplotní roztažnosti germania a grafenu, což zmírňuje jeho zvlnění na povrchu substrátu [9].



Obrázek 2.9: a) Růst grafenu ze zrn, která mají různou orientaci. Vzniklý grafen obsahuje defekty. Hranice zrn jsou znázorněny zelenou barvou. b) Růst grafenu z jediného zrna, vzniklý grafen je bez defektů. c) Růst grafenu ze zrn, která mají stejnou orientaci, vzniklý grafen je také bez defektů. Převzato z [9].

Pro ověření přítomnosti grafenu na substrátu se nejčastěji používá Ramanova spektroskopie. Tato metoda je založena na Ramanově rozptylu. Paprsek světla dopadá na vzorek, většina projde nebo je absorbována. Část se však rozptýlí - pokud pružně, jde o Rayleighův rozptyl, pokud nepružně, jedná se o Ramanův rozptyl. Pokud světlo dopadne na molekulu a pružně se rozptýlí, nedojde ke změně jeho vlnové délky. Pokud však inter-

aguje s vibračními a rotačními stavy této molekuly, rozptýlí se nepružně a jeho vlnová délka se změní. Pokud tato nepružná srážka část energie molekule dodá (a tudíž rozptýlený foton má větší vlnovou délku), jedná se o tzv. Stokesův posuv. Pokud naopak srážka molekule část energie odebere (a tudíž rozptýlený foton má kratší vlnovou délku), jedná se o anti-Stokesův posuv. Pokud je použito monochromatické světlo, lze tuto změnu vlnové délky přesně zaznamenat. Jako zdroj monochromatického světla se používá laser [10].



Obrázek 2.10: Grafy Ramanova posuvu pro grafen na dvou různých germaniových substrátech, lišících se krystalografickou orientací. U obou substrátů jsou patrné tři píky - D, G a 2D. Převzato z [9].

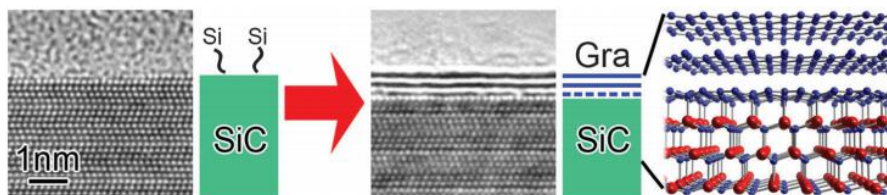
Na obrázku 2.10 lze vidět Ramanův posuv grafenu pro Ge(110) a Ge(111). Patrné jsou tři píky - D, G a 2D. Pík D, nacházející se přibližně na 1350 cm^{-1} označuje přítomnost defektů. Pík G, přibližně na 1594 cm^{-1} označuje přítomnost sp^2 vazeb a pík 2D, na 2700 cm^{-1} , je rezonanční pík. Poměr píku G ku 2D cca 0,5 potvrzuje přítomnost grafenu [11, 12].

2.3.2. Příprava grafenu na SiC

Další metodou přípravy kvalitní vrstvy grafenu je zahřívání karbidu křemíku. Pokud zahřejeme karbid křemíku ve vakuu nebo v argonové atmosféře, křemíkové atomy začnou opouštět substrát. Toto je důsledkem rozdílných tlaků nasycených par křemíku a uhlíku, zbylý uhlík utvoří na substrátu grafenovou vrstvu. Výsledkem této metody je snadný růst homogenní vrstvy grafenu. Substrát SiC však není stejný na obou stranách. Jako důsledek krystalové struktury je z jedné strany Si terminovaný, a C terminovaný z druhé. Je možné růst grafen z obou stran, ale ukázalo se, že Si terminovaná strana je, co se homogenity týče, lepší volbou. Teplotou se také dá kontrolovat počet vytvořených vrstev. Schéma růstu je na obrázku 2.11.

První vrstva na Si terminovaném povrchu grafen není, neboť část atomů uhlíku se nachází mimo rovinu, a je elektricky nevodivá. V angličtině se pro tuto vrstvu používá termín „buffer layer“. Obě strany mají, co se vlastností grafenu týče, jiné vlastnosti. Největší výhodou grafenu připraveného na Si terminovaném povrch je kontrolovaná tloušťka,

2.3. GRAFEN JAKO DIFUZNÍ BARIÉRA



Obrázek 2.11: Schéma růstu grafenu na karbidu křemíku. Zahřátím vzorku dojde k uvolňování atomů křemíku, atomy uhlíku, které na substrátu zůstanou, utvoří grafenovou vrstvu. Převzato z [6].

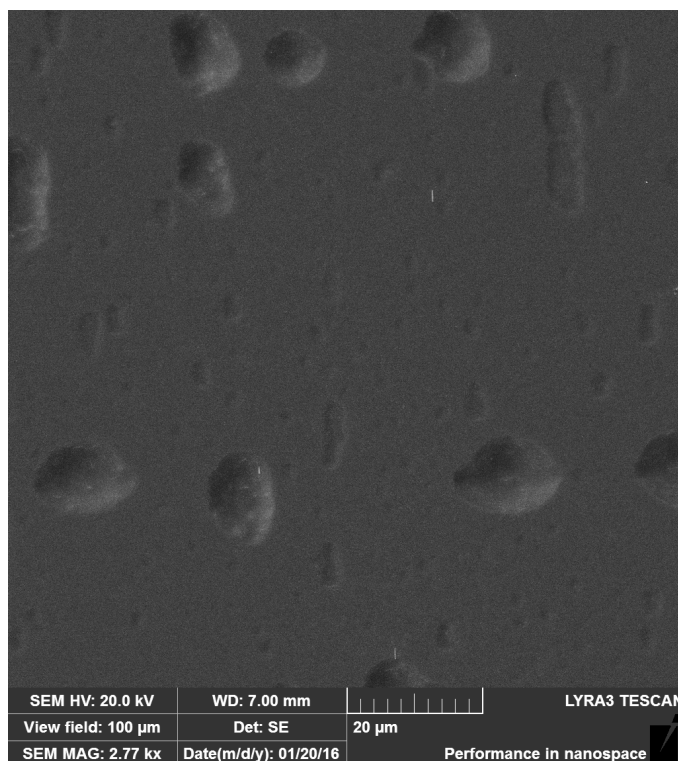
čehož se dosahuje pomocí změny teploty růstu. Na C terminovaném povrchu roste grafen ve více vrstvách, oproti Si straně, kde roste vrstva po vrstvě [6].

3. Výsledky experimentů

3.1. Příprava difuzních bariér

3.1.1. Příprava grafenu na Ge substrátu

Grafen byl připraven metodou CVD. Čistý Ge(110) substrát byl vložen do aparatury na depozici grafenu. Vzorek byl nejprve žíhán 30 minut ve vodíkovo-argonové atmosféře, za toku $f_{H_2} = 10 \text{ sccm}$ ¹ a $f_{Ar} = 100 \text{ sccm}$, tlak v aparatuře byl $p = 80 \text{ kPa}$. Poté byl na dobu 90 sekund vpuštěn metan, za toku $f_{CH_4} = 20 \text{ sccm}$. Teplota v komoře se pohybovala těsně pod 938°C (bod tání Ge). K indikaci teploty byl použit termočlánek s multimetrem, bohužel však nebylo možné určit její přesnou hodnotu. Bylo známo, že se teplota pohybuje okolo bodu tání germania - to, jestli je teplota v komoře pod, nebo nad tímto bodem, se posuzovalo podle toho, jestli se vzorek v komoře začal tavit. Snímek povrchu vzorku po ukončení růstu z rastrovacího elektronového mikroskopu je na obrázku 3.1.



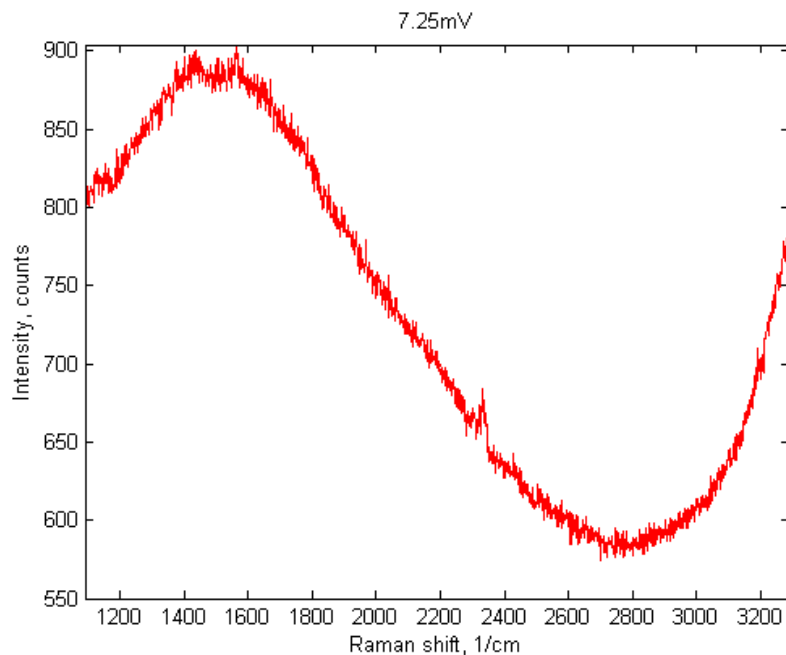
Obrázek 3.1: Ge substrát po depozici grafenem. Povrch je hladký, během žíhání se vytvořily malé krátery. Pohled kolmo na vzorek.

Přítomnost grafenu byla zjišťována pomocí Ramanovy spektroskopie. Na obrázku 3.2 je znázorněno Ramanovo spektrum pro čisté germanium. Porovnání Ramanova posuvu tohoto vzorku a roztaveného vzorku, připraveného již dříve, je na obrázku 3.3. Na obrázku 3.4 je Ramanovo spektrum pro první vzorek, z jeho průběhu je možné usoudit, že se grafen připravit nepodařilo.

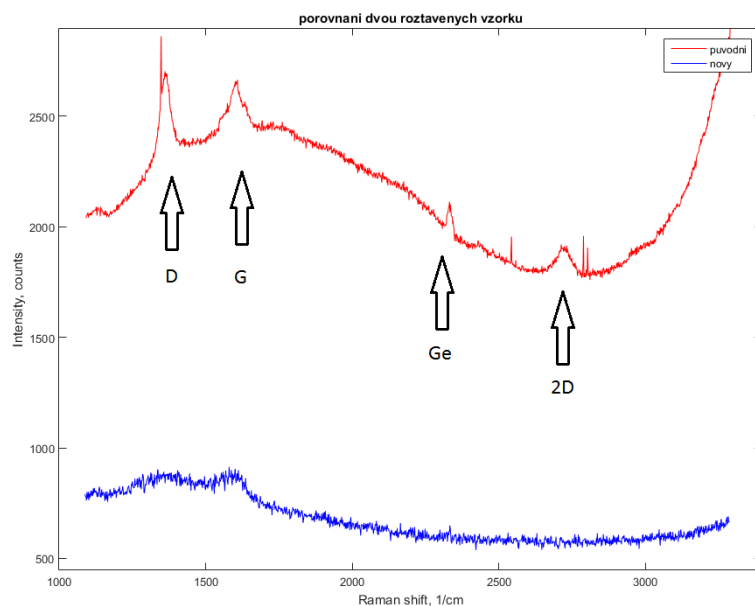
Tento experiment byl zopakován ještě 5 x, ve všech případech jsme dostali identické výsledky jako při prvním pokusu - grafen nebyl přítomen. Proto jsme zkusili růst při

¹sccm - standardní kubický centimetr krychlový

3.1. PŘÍPRAVA DIFUZNÍCH BARIÉR

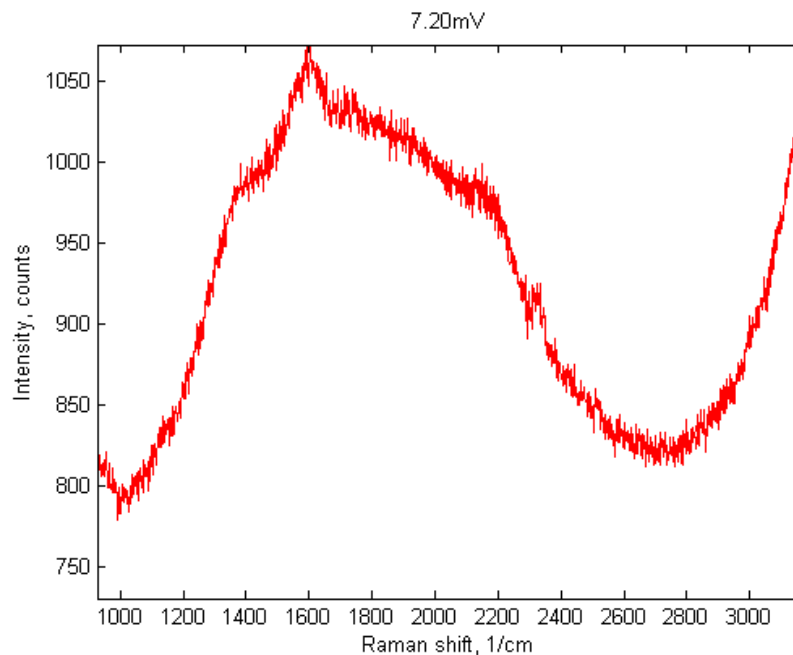


Obrázek 3.2: Ramanovo spektrum čistého Ge. Pík okolo 2300 cm^{-1} je typický pro germanium.

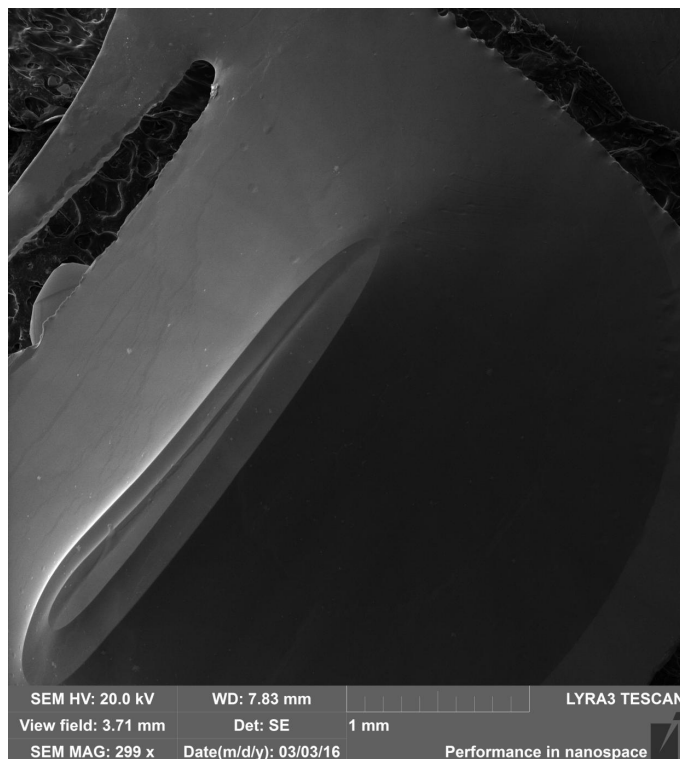


Obrázek 3.3: Srovnání Ramanových spekter dvou roztavených vzorků, kde „původní“, označen červeně, byl připraven již dříve. Zde jsou patrné D,G i 2D peaky, kdežto u „nového“, označeného modře, ne.

teplotě mírně nad bodem tání Ge (tj. 938°C). Vzorky se však zdeformovaly a bylo obtížné je vložit do Ramanova spektrometru. Deformace ze spodní strany pak znemožňovala další experimenty s nanodráty. Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu je na obrázku 3.5.



Obrázek 3.4: Ramanovo spektrum neroztaveného vzorku. Peak okolo 1600 cm^{-1} znamená, že na povrchu je přítomen uhlík v nějaké formě.



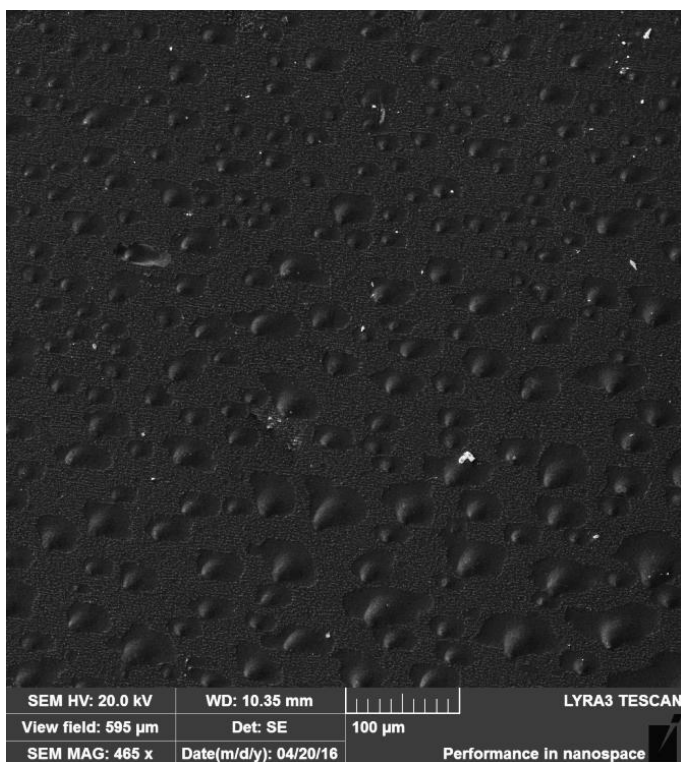
Obrázek 3.5: Grafen byl deponován při teplotě vyšší, než je teplota tání germania, vzorek se tudíž roztavil a vytvořila se na něm boule.

Abychom zabránili deformaci vzorků na spodní straně při depozici grafenu v aparatuře, byly Ge vzorky položeny na křemíkový substrát. Ve vodíkovo-argonové atmosféře byly vzorky 20 minut žíhány, za toku vodíku $f_{H_2} = 10\text{ sccm}$ a toku argonu $f_{Ar} = 100\text{ sccm}$

3.1. PŘÍPRAVA DIFUZNÍCH BARIÉR

za tlaku $p = 80$ kPa. Poté byl do komory vpuštěn metan za toku $f_{CH_4} = 20$ sccm po dobu 90 sekund. Samotný růst pak trval 20 minut. Během růstu byla nastavena teplota odpovídající napětí $U = 7,32$ mV na termočlánek, vzorky se při této teplotě začaly roztékat. Následně byla nastavena teplota odpovídající $U = 7,14$ mV, kdy se vzorky již neroztékaly. Na krátký okamžik byla nastavena teplota odpovídající $U = 7,3$ mV, aby teplota v komoře byla vyšší než teplota tání. Zbytek růstu proběhl při teplotě odpovídající $U = 7,2$ mV.

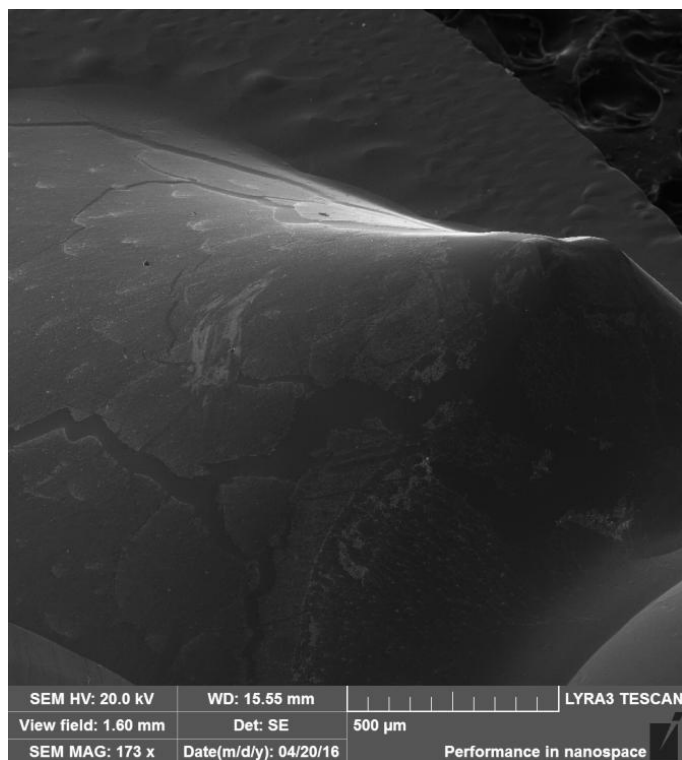
Na obrázku 3.6 je snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu jednoho připraveného vzorku.



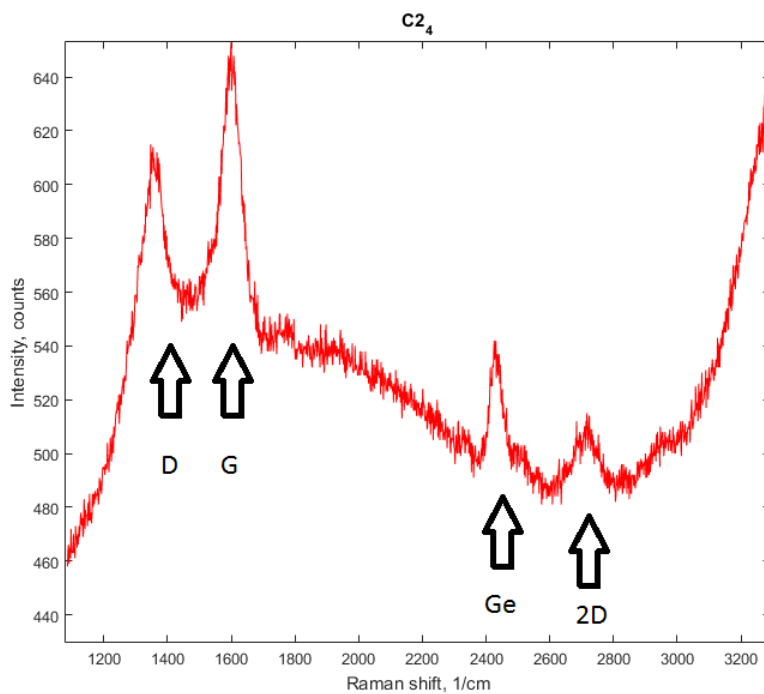
Obrázek 3.6: Část vzorku, která se vysokou teplotou nedeformovala, je pokryta drobnými boulemi. Pohled kolmo na vzorek.

Povrch všech tří vzorků, tímto způsobem připravených, byl velmi podobný, až na občasné boule, které vznikly roztavením vzorku - viz obrázek 3.7.

Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že na vzorcích grafen přítomen je. Ramanovo spektrum jednoho vzorku je na obrázku 3.8. Patrné jsou typické grafenové píky.



Obrázek 3.7: Zdeformovaná část vzorku. Roztavením a následným tuhnutím vznikla velká boule.

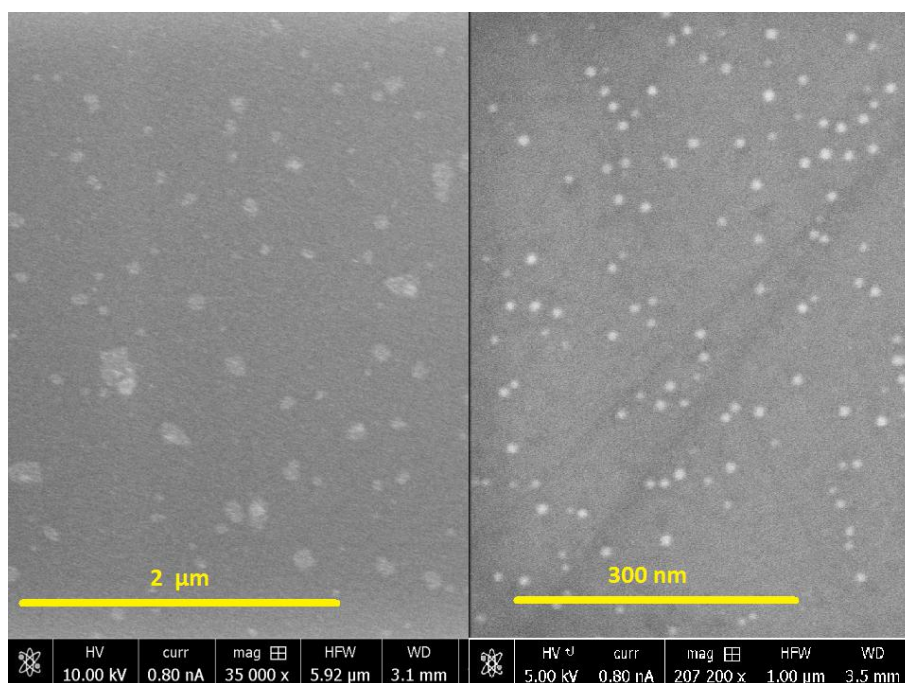


Obrázek 3.8: Ramanovo spektrum vzorku položeného na křemíku, patrné jsou tři grafe-
nové píky D, G a 2D a germaniový pík.

3.2. Germaniové nanodráty a jejich růst

3.2.1. Depozice Ge na Ge

Ještě před samotnou přípravou difuzních bariér byl připraven germaniový vzorek, na který bylo napařeno germanium. Vzorek byl odřezán z Ge(110) waferu, poté byl na 10 minut ponořen do destilované vody, aby se odstranila vrstva oxidu germaničitého. Následně byl vložen do cely na napařování germania metodou PVD. Rychlost růstu nanodrátů byla 1,3 nm/min. Teplota v komoře byla nastavena na 430 °C, neboť toto se ukázalo jako optimální teplota na růst nanodrátů. Tlak před začátkem depozice byl $1,5 \cdot 10^{-4}$ Pa. Úhel depozice byl 60° od kolmice, tj. 30° od vzorku. Úhel depozice je stejný pro všechny experimenty s napařovací celou, nebude tedy dále zmiňován. Doba depozice byla 1 hodina. Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu je na obrázku 3.9 vlevo. Difuzní délka, která je úměrná vzdálenosti mezi ostrůvky, je zde relativně vysoká.



Obrázek 3.9: V levé části obrázku jsou germaniové ostrůvky na čistém germaniu. V pravé části obrázku jsou germaniové ostrůvky na difuzní bariéře z oxidu hlinitého. Jejich velikost je přibližně 10 x menší než na čistém germaniu.

3.2.2. Depozice Ge na vrstvu oxidu hlinitého na Ge substrátu

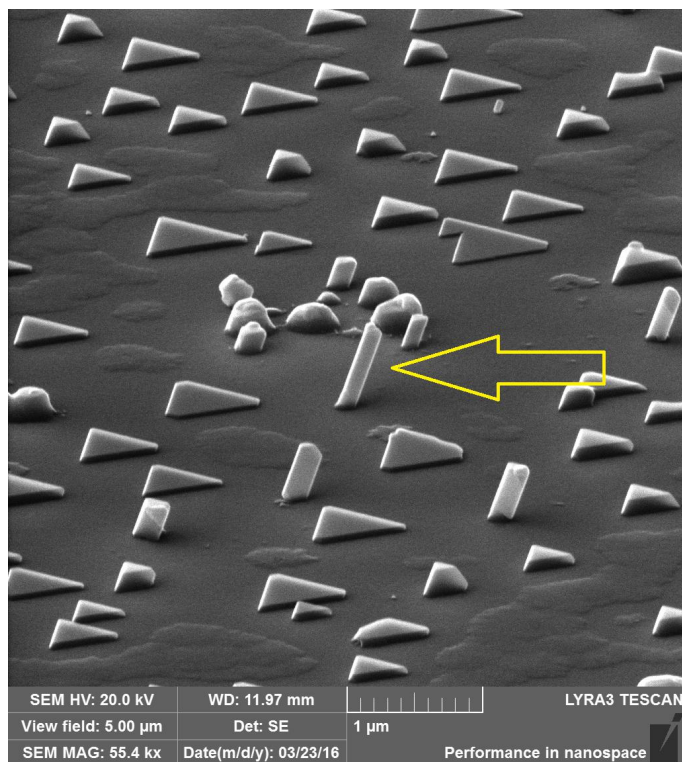
Grafen však není jediná difuzní bariéra, která lze připravit a použít. Druhou možností je difuzní bariéra z oxidu hlinitého. Tenká vrstva oxidu hlinitého o tloušťce 8 nm byla připravena metodou ALD. O této vrstvě víme, že je homogenně rozložená po celé ploše vzorku. Následně byl tento vzorek vložen do komory na napařování germania. Proud, procházející celou byl nastaven na 4,5 A, což odpovídá rychlosti růstu 1,3 nm/min a proud procházející vzorkem na 1,67 A, což odpovídá teplotě 430 °C. Doba depozice byla 30 minut. Vzniklé struktury jsou velmi podobné těm, které vznikly depozicí germania na čistý substrát. Na obrázku 3.9 vpravo je snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu, patrný je však

výrazný rozdíl ve vzdálenosti mezi ostrůvky, která je menší, než na čistém Ge. To svědčí o větší difuzní délce atomů Ge na čistém germaniu v porovnání se vzorkem pokrytým vrstvou oxidu hlinitého. Předchozí zkušenosti s růstem Ge nanodrátků naznačovaly, že difuzní délka nebude dostatečná k růstu nanodrátků na této difuzní bariéře.

3.2.3. Růst nanodrátků

Růst nanodrátků na čistém Ge

Jako srovnávací experiment byl proveden růst Ge nanovláken bez difuzní bariéry na Ge substrátu. Vzorek, germaniový substrát byl připraven odřezáním z Ge(110) waferu, krystalografická orientace substrátu byla tedy stejná jako při přípravě grafenu. Poté byl vložen do roztoku 450 μl 40 nm koloidního zlata a 1 μl 5 % HCl . Následně byl tento vzorek vložen do komory na napařování germania. Rychlost růstu nanodrátků byla 1,3 nm/min a teplota v komoře byla 430 °C. Tlak před začátkem depozice byl $1 \cdot 10^{-4}$ Pa. Doba depozice byla 1 hodina 30 minut. Na obrázku 3.10 z rastrovacího elektronového mikroskopu lze nanodrátek spatřit.



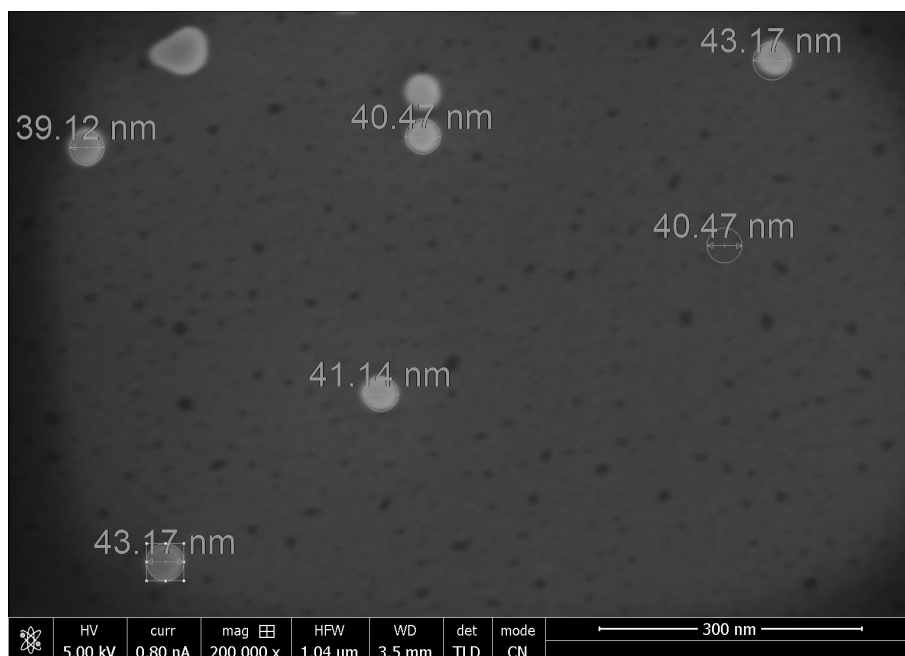
Obrázek 3.10: Nanodrátek, zvýrazněn žlutou šipkou, připravený metodou PVD. Pohled při úhlu 70° od kolmice.

Růst nanodrátků na difuzní bariéře z oxidu hlinitého

Na vzorek s difuzní bariérou z Al_2O_3 byly identickým způsobem naneseny zlaté kuličky, jako v případě růstu nanovláken na čistém Ge. Bohužel se však dráty narůst nepodařilo. Na obrázku 3.11 jsou patrné 40 nm zlaté kuličky. Jejich velikost, i po napařování Ge, je stále 40 nm, žádné Ge do nich tedy nedifundovalo a nedošlo k růstu nanodrátků. Toto

3.2. GERMANIOVÉ NANODRÁTY A JEJICH RŮST

zjištění není překvapivé s ohledem na malou difuzní délku atomů Ge na oxidu hlinitém (viz obrázek 3.9).

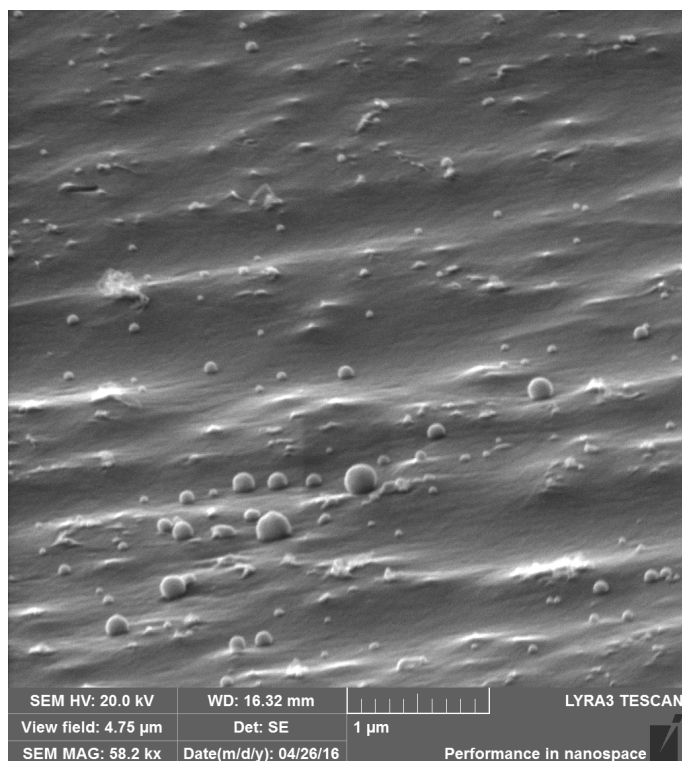


Obrázek 3.11: Částice koloidního zlata, včetně měření jejich velikostí. I po depozici germania jejich velikost zůstala totožná s velikostí před depozicí, tudíž do nich žádné germanium nedifundovalo. Pohled kolmo na vzorek.

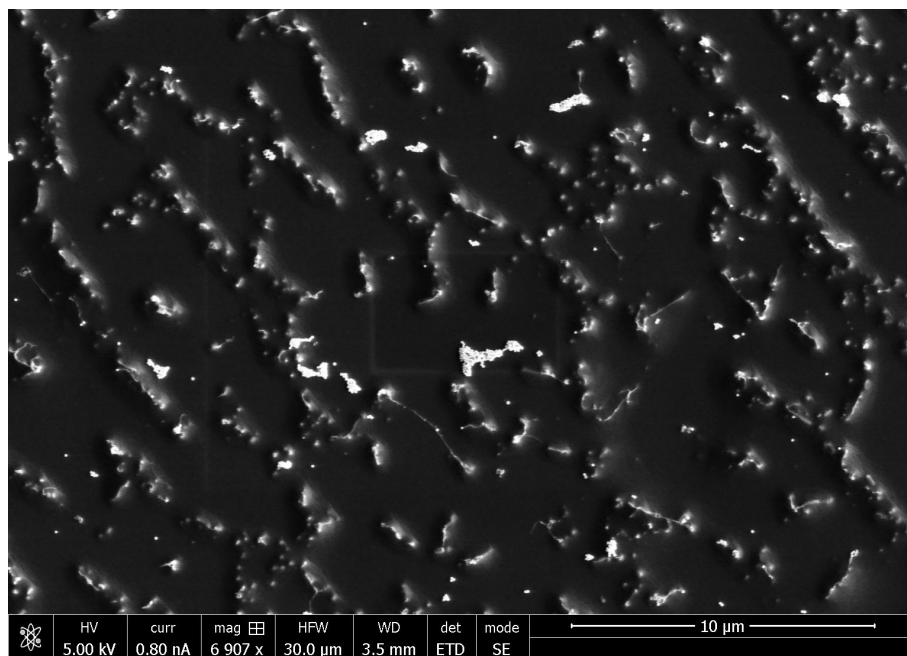
Růst nanodrátů na difuzní bariéře z grafenu

První vzorek s grafenem na růst nanodrátů byl připraven identicky jako při růstu na čisté germanium a oxid hlinitý. Bohužel se nanodráty opět nepodařilo narůst. Snímek z rastrovacího elektronového mikroskopu je na obrázku 3.12.

Druhý vzorek s grafenem byl na 10 minut ponořen do roztoku 450 μ l 80 nm koloidního zlata a 1 μ l 5 % *HCl*. Bohužel ani na tomto vzorku se nepodařilo nanodráty narůst, na obrázku 3.13 je patrné, že se zlaté kuličky shlukly do větších celků, které se utvořily na hranicích zrn, difuzivita je zřejmě velká. Důvody, proč nanodráty nerostou, se zatím nepodařilo objasnit.



Obrázek 3.12: Vzorek, na kterém je přítomen grafen a 40 nm nanočástice zlata. Následně bylo napařeno germanium, žádné nanodráty ale nenarostly. Pohled na vzorek je z úhlu 70°.



Obrázek 3.13: Vzorek, na kterém je přítomen grafen a 80 nm nanočástice zlata. Poté bylo napařeno germanium, ani však zde žádné nanodráty nenarostly. Z obrázku je patrné, že se kuličky zlata shlukly do větších celků. Pohled kolmo na vzorek.

4. Závěr

V teoretické části této bakalářské práce byla probrána problematika přípravy a použití difuzních bariér při růstu polovodičových nanodrátků. Nejprve byl popsán mechanismus růstu těchto nanodrátků pomocí katalyzace částicemi koloidního zlata. Následně byl popsán význam difuzních bariér při růstu nanodrátků, jejich druhy a metody přípravy. Podrobněji byla popsána difuzní bariéra z grafenu a její vlastnosti, průběh růstu a různé metody jeho přípravy - depozice metodou CVD na germaniový substrát a příprava na karbidu křemíku. Nakonec byla popsána Ramanova spektroskopie jako nejpoužívanější metoda pro zjištění přítomnosti grafenu na vzorku.

V experimentální části byla nejprve popsána výroba dvou různých difuzních bariér, grafenu a oxidu hlinitého. Výrobu grafenu však bylo nutné odladit, podařilo se jej narůst pouze při teplotě vyšší, než je teplota tání germania, a za současného odvodu tepla ze vzorků při depozici, protože se vzorky při této teplotě deformovaly. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že se na vzorcích nachází kvalitní vrstva grafenu. Dále byl proveden pokus o růst nanodrátků, nejprve na čistém Ge a následně na vzorcích s difuzními bariérami. Na čistém Ge se nanodrátky narůst podařilo. Na žádném vzorku s difuzní bariérou bohužel ne. Nakonec byl vyzkoušen růst na vzorku s difuzní bariérou z grafenu, tentokrát však byl substrát katalyzován 80 nm koloidním zlatem, oproti 40 nm ze všech předchozích pokusů o růst. Nanodrátky se opět narůst nepodařilo.

Do budoucna je potřeba vyzkoušet různé teploty pro růst nanodrátků, neboť sice jsme našli teplotu, která se nám zdála optimální pro růst, je však možné, že při jiné teplotě porostou lépe. Dalším experimentem, který bude proveden, je růst grafenu na SiC a jeho použití jako difuzní bariéry.

Literatura

- [1] LIEBER, C. Semiconductor nanowires: A platform for nanoscience and nanotechnology. In: *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*. IEEE Publishing, 1001, s. 5-6. DOI: 10.1109/INEC.2010.5424478. ISBN 9781424435432.
- [2] KENNEDY, T., M. BRANDON a K.M. RYAN. Advances in the Application of Silicon and Germanium Nanowires for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag, 2016. DOI: 10.1002/adma.201503978. ISSN 09359648.
- [3] ADHIKARI, H., A. MARSHALL, I. GOLDTHORPE, C. CHIDSEY a P. MCINTYRE. Metastability of Au-Ge liquid nanocatalysts: Ge vapor-liquid-solid nanowire growth far below the bulk eutectic temperature. *ACS Nano*. 2007, **1**(5), 415. DOI: 10.1021/nn7001486.
- [4] GAMALSKI, A., J. TERSOFF, R. SHARMA, C. DUCATI a S. HOFMANN. Formation of metastable liquid catalyst during subeutectic growth of germanium nanowires. *Nano Letters*. 2010, **10**(8), 2972. DOI: 10.1021/nl101349e.
- [5] JUNGWIRTH, N., J. DRUCKER, E. DAILEY a Prashanth MADRAS. Morphology of the Au-Si interface formed during solidification of liquid Au/Si(111) islands. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Nanotechnology and Microelectronics*. AVS Science and Technology Society, 2011, **29**(6). DOI: 10.1116/1.3661996. ISSN 21662746.
- [6] NORIMATSU, W. a M. KUSUNOKI. Epitaxial graphene on SiC0001: advances and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, **16**(8), 3501-3511. DOI: 10.1039/c3cp54523g. ISSN 14639076.
- [7] The big, little substance graphene. *Pbs.org* [online]. [cit. 2016-05-11]. Dostupné z: <http://www.pbs.org/wnet/need-to-know/five-things/the-big-little-substance-graphene/4146/>
- [8] HU S., M. LOZADA-HIDALGO, F. WANG, et al. Proton transport through one-atom-thick crystals. *Nature*. Nature Publishing Group, 2014, (516). DOI: 10.1038/nature14015. ISSN 00280836.
- [9] LEE, J., E. LEE, W. JOO, et al. Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium. *Science*. 2014, (344). s. 286-289. DOI: 10.1126/science1252268.
- [10] TŘEŠTÍKOVÁ, L. *Ramanova spektroskopie biologicky aktivních látek a protinádorových léčiv*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta chemická, 2009.
- [11] FERRARI, A. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. Elsevier Ltd, 2007, **143**(1), 47-57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052. ISSN 00381098.

LITERATURA

- [12] PROCHÁZKA, P. *Příprava grafenu metodou CVD*. Brno, 2012, 65 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D.